

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-325298

(43)Date of publication of application : 12.12.1995

(51)Int.Cl.

G02F 1/1335

G02B 5/20

(21)Application number : 06-118178

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 31.05.1994

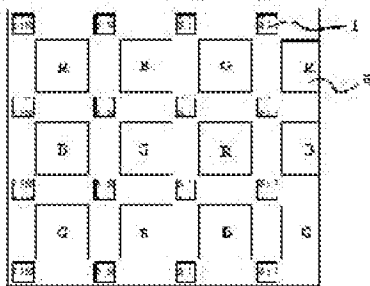
(72)Inventor : YAMAZAKI HIROSHI  
UEDA TOYOICHI

## (54) COLOR LIQUID CRYSTAL DISPLAY DEVICE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a color liquid crystal display device free from the nonuniformity of display due to the variation of thickness by laminating a photosensitive film on a part corresponding to a black matrix part on a substrate, exposing in pattern form and developing to form a spacer.

CONSTITUTION: The grid shaped black matrixes 1 are obtained by forming chromium metal on the glass substrate by sputtering and etching by the use of a photoresist. After that, patterns 5 of red, green and blue are formed. An acrylic resin is formed thereon as a protective layer to make flat. The photosensitive film is laminated on the heated substrate. Next, the spacer is formed by exposing through a negative mask having the prescribed pattern, removing a polyethylene terephthalate and developing with a Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> aq. solution. The color liquid crystal display device is produced by laminating an electrode substrate on the substrate provided with the spacer and sealing with a sealing material to enclose the liquid crystal.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-325298

(43) 公開日 平成7年(1995)12月12日

(51) Int. CL <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 F	1/1335	5 0 0		
G 0 2 B	5/20	1 0 1		

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平6-118178

(22) 出願日 平成6年(1994)5月31日

(71) 出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72) 発明者 山崎 宏

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎工場内

(72) 発明者 植田 豊一

東京都新宿区西新宿二丁目1番1号 日立化成工業株式会社内

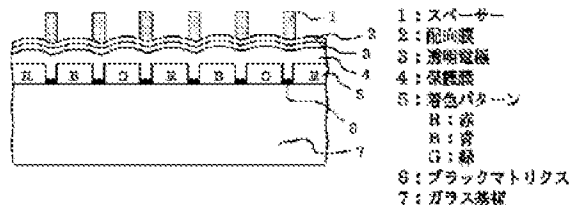
(74) 代理人 弁理士 若林 邦彦

(54) 【発明の名称】 カラー液晶表示装置

(57) 【要約】

【目的】 カラー液晶表示装置の膜厚の均一なスペーサーを形成する。

【構成】 2枚の基板の間に液晶を挟持した液晶表示装置において、一方の基板上のブラックマトリクス部に対応する部分に、支持体フィルム及び感光性樹脂層を有する感光性フィルムを用いて、積層、露光、現像を含む工程で基板間隔を保持するスペーサーを作成する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 2枚の基板の間に液晶を挟持したカラー液晶表示装置において、一方の基板上のブラックマトリックス部に対応する部分に、支持体フィルム及び感光性樹脂層を有する感光性フィルムを積層し、パターン状に露光し、次いで現像して基板間隔を保持するスペーサーを配向膜間に設けたことを特徴とするカラー液晶表示装置。

【請求項2】 感光性フィルムの感光性樹脂層が、

(a) カルボキシル基を有する分子量20,000~300,000の有機高分子化合物、(b) 少なくとも2個のエチレン性不飽和基を有する光重合性化合物及び(c) 光重合開始剤を含有しアルカリ水溶液で現像可能であることを特徴とする請求項1記載のカラー液晶表示装置。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、カラー液晶表示装置に関する。

【0002】

【従来の技術】 液晶カラーテレビ、液晶カラー表示のコンピュータなどが実用化されているが、これらの液晶表示装置は、透明電極を設けたガラス等の透明な基板を1から10 $\mu$ m程度の間隔をもうけて、その間に液晶物質を封入し、電極間の印加した電圧により液晶物質を配向しその濃淡により表示する仕組みになっている。さらに、カラー表示のため、ガラスなどの光学的に透明な基板の表面に2種以上の色相を異にする極めて微細なストライプ状又モザイク状のパターンを一定の間隔を開けて、平行又は交差して並べたカラーフィルタを設置している。カラーフィルタは、通常、透明基板、着色パターン、保護膜、透明電極の順に形成されている。

【0003】 カラーフィルタを設けたガラス基板等の透明な基板とそれに相対する透明基板との間隙を正確に保持しないと、液晶層の厚さに差が発生し、色むらやコントラスト異常になる。従って、透明基板間の間隙を正確に保持するため、スペーサーと称される3~10 $\mu$ mのシリカ、アルミナ、合成樹脂等からなる粒子を分散させて用いている。

【0004】 このスペーサーを均一に分散させることは、かなり困難で、色むらのない表示装置を得る歩留まりの低下をまねいている。そこで、特開平4-223443号公報等に示される様に分散・投入にさまざまな工夫がなされている。これらの根本的な解決法として、カラーフィルタの着色パターン間に設けられるブラックマトリックスを厚くし、スペーサーとする方法(特開昭63-237032号公報、特開平3-184022号公報、特開平4-122914号公報等)が提案されているが、ブラックマトリックスを塗布により形成するため、厚さの制御が困難となっている。

【0005】 また、着色パターンを重ねることにより、厚さを確保しスペーサーとすることも考えられている(特開昭63-82405号公報)がやはり塗布により行われるため、膜厚の管理が困難である。

【0006】 また、着色パターンを作る際に、ブラックマトリックス上にも着色パターンを塗布法により形成しスペーサーとすることも提案されている(特開昭63-237032号公報)が、前述と同様に均一な膜厚を得ることが困難である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、前記した従来の技術の問題を解消し、膜厚の均一なスペーサーを容易に形成でき、膜厚バラツキによる表示むらのないカラー液晶表示装置を提供するものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明は、2枚の基板の間に液晶を挟持したカラー液晶表示装置において、一方の基板上のブラックマトリックス部に対応する部分に、支持体フィルム及び感光性樹脂層を有する感光性フィルムを積層し、パターン状に露光し、次いで現像して基板間隔を保持するスペーサーを配向膜間に設けたことを特徴とするカラー液晶表示装置に関する。

【0009】 本発明における感光性フィルムの支持体フィルムは、特に制限なく公知のものを使用できるが、通常、紫外線を透過できる2~30 $\mu$ m程度のフィルムであり、例えば、帝人社製テトロンフィルム、デュポン社製マイラーフィルム等のポリエステルフィルムである。

【0010】 また、感光性フィルムの感光性樹脂層は、紫外光により露光され、アルカリ水溶液で現像可能な樹脂であればよく、より好ましくは、(a) カルボキシル基を含有する分子量20,000~300,000の有機高分子化合物と(b) 少なくとも2個以上のエチレン性不飽和基を有する光重合性化合物及び(c) 光重合開始剤を含有するものである。

【0011】 (a) カルボキシル基を有する分子量20,000~300,000の有機高分子化合物としては、例えば(メタ)アクリル酸アルキルエステルと(メタ)アクリル酸との共重合体、(メタ)アクリル酸アルキルエステルと(メタ)アクリル酸とこれらと共重合し得るビニルモノマーとの共重合体等が挙げられる。(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル等が挙げられる。また、(メタ)アクリル酸アルキルエステルや(メタ)アクリル酸とこれらと共重合し得るビニルモノマーとしては、(メタ)アクリル酸ジメチルエチル、(メタ)アクリル酸テトラヒドロフルフリル、(メタ)アクリル酸ジエチル、2,2,2-トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、2,2,3,3-テトラフルオロプロピル(メタ)アクリレー

ト、アクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、スチレン、ビニルトルエン等が挙げられる。さらに(メタ)アクリル酸を共重合成分として含むテレフタル酸、イソフタル酸、セバシン酸等のポリエステル、ブタジエンとアクリロニトリルの共重合体、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、メチルセルロース、エチルセルロース等も用いることが出来る。

【0012】(b)少なくとも2個以上のエチレン性不飽和基を含有する光重合性化合物としては、例えば、多価アルコールに $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸を付加して得られる化合物(トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート(メタアクリレート又はアクリレートを意味する、以下同じ)、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等)、グリシジル基含有化合物に $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸を付加して得られる化合物(トリメチロールプロパントリグリシジルエーテルトリアクリレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレート等)、多価カルボン酸(無水フタル酸等)と水酸基及びエチレン性不飽和基を有する化合物( $\beta$ -ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等)とのエステル化物、(メタ)アクリル酸(メタアクリル酸又はアクリル酸を意味する、以下同じ)のアルキルエステル(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル等)トリメチルヘキサメチレンジイソシアナートと2価アルコールと2価の(メタ)アクリル酸モノエステルとを反応させて得られるウレタンジアクリレート化合物などが挙げられる。これらの化合物は2種以上用いても良い。

【0013】(c)光重合開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン、N,N'-テトラメチル-4,4'-ジアミノベンゾフェノン(ミヒラーケトン)、N,N'-テトラメチル-4,4'-ジアミノベンゾフェノン、4-メトキシ-4'-ジメチルアミノベンゾフェノン、4,4'-ジエチルアミノベンゾフェノン、2-エチルアントラキノン、フェナントレンキノン等の芳香族ケトン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル等のベンゾインエーテル、メチルベンゾイン、エチルベンゾイン等のベンゾイン、2-( $\alpha$ -クロロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-( $\alpha$ -クロロフェニル)-4,5-ジ(m-メトキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-( $\alpha$ -フルオロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-( $\alpha$ -メトキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(p-メトキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体、2,4-ジ(p-メ

トキシフェニル)-5-フェニルイミダゾール二量体、2-(2,4-ジメトキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(p-メチルメルカプトフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体等の2,4,5-トリアリールイミダゾール二量体などが用いられる。

【0014】その他、感光性樹脂層には、熱重合性成分安定剤、顔料、染料等を含有してもかまわない。

【0015】なお、感光性樹脂層の保護のため保護フィルムを用いることが好ましい。この保護フィルムとしては、例えば、ポリエステルフィルム、ポリオレフィンフィルム等が用いられるが、価格、柔軟性、強度、硬度等の面から、ポリオレフィンフィルム、中でもポリエチレンフィルムが好ましい。また、その厚みは、10~40 $\mu$ mであることが好ましく、10 $\mu$ m未満では取扱性が劣る傾向があり、40 $\mu$ mを超えると、コストアップとなる傾向がある。

【0016】本発明で用いられる基板は、透明であれば特に制限はなく、その材質として、例えばガラス、プラスチック等が挙げられる。本発明で使用される液晶には、特に制限はなく、公知のものが用いられる。本発明におけるブラックマトリックスは、特に制限なく、公知のものをいう。例えば、クロム等の金属をスパッタリングし、次いでパターン状にエッチングすることにより、基板上にブラックマトリックスを設けることができる。

【0017】本発明のカラー液晶表示装置のスペーサーは以下のようにして製造される。まず、透明基板上にブラックマトリックス、着色パターン、保護膜、透明電極の順で形成された必要に応じてこの基板を加熱(100~200℃、3~30分間)した後、その基板上に、感光性フィルムの保護フィルムをはがしながら感光性樹脂層をラミネート(貼り合わせ)し、感光性樹脂層の表面の支持体フィルム上に所定パターンのネガマスクを乗せて露光したあと、支持体フィルムが除去される。ついで未露光部分が現像液で現像され、ブラックマトリックス部に対応する部分(全部でも一部でもよい)にスペーサーが形成される。ラミネート工程は、一般にホットロールと呼ばれる加熱可能なロール又はヒートシューと呼ばれる加熱用ジャケットとラミネートロールと呼ばれるロールにより、感光性樹脂層を加熱し軟化しながら行う。

【0018】露光工程は、一般に専用の露光機があり、接触又は非接触型のものを用いて行う。ランプとしては、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ等の紫外線を有効に放射するものを用いることができる。現像方法は、ディップ法、スプレー法等があげられ、高解像度化には高圧スプレー法が最適である。現像液は、アルカリ現像型では、1重量%の炭酸ナトリウムを用いるのが一般的である。

【0019】

【実施例】次に、本発明を実施例により詳しく説明する。ガラス基板上に0.1 $\mu$ m厚のクロム金属をスパッタリングで形成し、フォトリソを用いてエッチングを行い格子状のブラックマトリクスを得た。その後、感光性フィルム型の顔料分散樹脂を用いて、赤、緑及び青のパターンを作成した。その上に、スピンコートを用いてアクリル系樹脂の保護層を形成し平坦化を行った（その上に透明電極のITOをスパッタリングで形成し、その上にポリイミドの配向膜を形成した。）。この基板を150℃で10分間加熱した後その基板の上に、表1の感光性樹脂組成物の溶液をポリエチレンテレフタレートフィルム（支持体フィルム20 $\mu$ m厚）上に均一に塗布し、100℃の熱風対流式乾燥機で約10分間乾燥して5 $\mu$ m厚の感光性樹脂層を形成した後、30 $\mu$ m厚\*

\*のポリエチレンフィルムを保護フィルムとして積層した感光性フィルムを、その保護フィルムを剥がしながら、感光性樹脂層をロール温度150℃、ロール圧6kg/cm<sup>2</sup>、速度1.0m/分でラミネートした。次いで、所定のパターンをネガマスクを通して露光機HMW-201B（3kW、超高圧水銀灯、オーク製作所製）で露光した後、ポリエチレンテレフタレートフィルムを除去し、30℃で0.05重量%のNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>水溶液で10～20秒スプレー現象をして未露光部を除去し、スプレーヤーを作成した。スプレーヤーの厚さは、5 $\mu$ mで、その膜厚バラツキは、0.1 $\mu$ m以下と極めて均一なものを得られた。

【0020】

【表1】

表 1

材 料	配 合 量
ビスフェノール系ジメタクリレートモノマBPE-500 (新中村化学社製モノマ)	55重量部
メタクリル酸メチル/メタクリル酸/2-エチルヘキシルアクリレート(60:20:20、重量比)の共重合物	45重量部
ベンゾフェノンと4,4'-ジエチルアミノベンゾフェノン(20:1、重量比)との混合物	6重量部
ヘキサメトキシメチルメラミン	5重量部
メチルエチルケトン	70重量部
プロピレングリコールモノメチルエーテル	30重量部

【0021】次に、スプレーヤーを形成した基板と対する電極基板をシール材でシールし液晶を注入し、本発明のカラー液晶表示装置を作製した。得られたカラー液晶表示装置は、従来の6 $\mu$ m径のスプレーヤーを分散させた表示装置に比べ色むらもなくコントラストのすぐれたものとなった。

【0022】

【発明の効果】本発明のカラー液晶表示装置のスプレーヤーを用いると、これまでスプレーヤー材料を分散していたものや、塗工及びフォトリソ工程で作製していたもので問題となっていた、基板間の間隙の不均一性がなくなり、色むらやコントラストの不均一がなくなり、高品位

のカラー液晶表示装置が得られる。

【図面の簡単な説明】

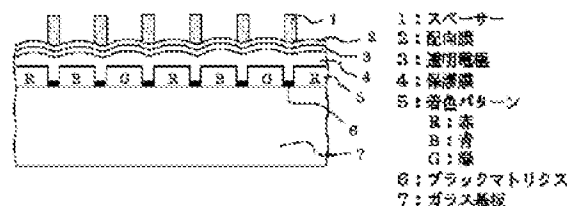
【図1】カラー液晶表示装置の断面図

【図2】カラー液晶表示装置の表面図

【符号の説明】

- 1 スプレーヤー
- 2 配向膜
- 3 透明電極
- 4 保護膜
- 5 着色パターン
- 6 ブラックマトリクス
- 7 ガラス基板

【図1】



【図2】

